

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-292516

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
B 4 1 J 2/01			C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 9 D 11/00	P S Z		201/00	P D C
201/00	P D C		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129372

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 松永 代作

東京都港区芝浦4-4-27

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来のインクジェット法によるカラーフィルタの製造方法では、濃度の点で問題があり、一層の改善が望まれていた。

【解決手段】アニオン染料をアミド系溶剤の水溶液に溶解させたインク組成物を、アニオン染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板上にインクジェット法により噴射し、乾燥した後、水処理することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】アニオン性染料をアミド系溶剤の水溶液に溶解させたインク組成物を、透明基板上にインクジェット法により噴射し、乾燥した後、水処理することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項 2】アミド系溶剤が活性水素を有しない化合物である請求項 1 のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 3】活性水素を有しない化合物が、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン又は N, N, N', N'-テトラメチル尿素である請求項 2 のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 4】アミド系溶剤の水溶液の濃度が 3~40% である請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 5】インク組成物中のアニオン性染料の濃度が 1~10% である請求項 1 ないし 4 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 6】インク組成物中にアミド系溶剤以外の溶剤を実質的に含まない請求項 1 ないし 5 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 7】アニオン性染料可染性ポリマーが 3 級アミノ基を有する樹脂である請求項 1 ないし 6 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 8】アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化されている請求項 1 ないし 7 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 9】アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化され、かつパターン間にブラックマトリックスが形成されている請求項 1 ないし 8 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 10】水処理が温流水処理である請求項 1 ないし 9 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 11】水の温度が 30~100℃であり、水の pH が 3~7 である請求項 1 ないし 10 のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示デバイス、色分解デバイス、及びセンサー等に用いられる光学特性の優れたカラーフィルタの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、液晶表示素子や固体撮像素子をカラー化するために、赤・緑・青、或は黄・マゼンタ・シアンの 3 原色カラーフィルタを組み合わせる方法

がとられている。これらカラーフィルタを形成する方法としては幾つかあるが、最も基本的な方法はいわゆる染色法である。染色法によるカラーフィルタの製法は、基体となるガラスやシリコンウエハなどの表面にストライプ状あるいはモザイク状等（パターンという）の薄膜状の透明なカチオン性基を有する合成樹脂の皮膜またはゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質の皮膜を設けて被着色皮膜とし、これを染料を用いて染色（着色）することを基本原理としている。カラーフィルタの具体的な製造プロセスとしては次の 3 つの方式が知られている。

【0003】（1）着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成する。次いで非着色性の保護コート皮膜を全面に設け、この上に上記同様な操作により第 2 の着色すべき皮膜を設ける。以下、必要によって着色層を逐次積層形成させる。

【0004】（2）着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成した後、タンニン酸などで染料の固着兼防染処理を施す。同様な操作により第 2 の着色すべき皮膜を設ける。以下必要によって着色層を同一基体表面上に形成させる。

【0005】（3）着色すべき皮膜（被着色皮膜）を基体表面に設ける。その上にポジレジストの層を設けた後、マスクを介して露光、現像してパターン状に露出した被着色皮膜を染色し、次いでポジレジスト層を剥離して着色部を形成する。ポジレジスト層を設ける以降の操作を繰り返し、同一被着色皮膜を複数の色に所望のパターン状に染め分ける。

【0006】上記のようなプロセスで製造されるカラーフィルタは、特殊なものを除き通常原色系 3 原色である R（赤）、G（緑）、B（青）または補色系 3 原色である Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、（M は省略されることもある）に着色された着色層を有している。カラーフィルタに要求される最も重要な特性は光学特性であり、各着色層の分光特性が最終製品の価値を大きく支配することになる。

【0007】また、カラーフィルタを装着した液晶表示装置を製造する工程で遭遇する熱処理、例えば、透明電極層を設けるためのスパッタリング工程に対して、また最終製品として使用時に加えられる光に対して高度の耐性を有し、所定の光学特性が損なわれることがあってはならない。また当然のことながら適用される染料は水に対して良好な溶解性（溶解の速度と溶解度）を有し、酸性の染色浴中で長期間安定でなくてはならない。

【0008】更に、固着処理を必要とする工程を伴う場合には固着処理効果の優れることが要求される。ところで、ゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系高分子物質はカチオン性基を有しているため、水溶性のアニオン

性染料によって染色（着色）される。またこれらに代えて光硬化型の合成樹脂基材を用いる場合には、樹脂成分中にカチオン性基を保持せしめることにより、蛋白質系天然高分子物質と同様に水溶性のアニオン性染料で染色されるようになる。

【0009】上記の様に染色法は極めて微細なカラーパターンを自由に形成できるという特徴を有しているが、染色する色の数に応じた回数フォトリングラフィー工程、染色工程、洗浄・固着工程等の製造工程が多く複雑であり、製造中のゴミ付着等による歩留まり低下をおこす危険も多い。又、着色濃度は染色樹脂膜の膜厚にほぼ比例するため膜厚の変動が色むらとなって製品の品質を低下させる。染色の順序によっては他の色の汚染・脱離等による色むらがおこる場合もある。さらに、液晶表示素子メーカーからは、カラーフィルター製造の工程数を減らし歩留まりを向上させてより安価に作る方法が強く要望されている。

【0010】最近、本発明者らは、透明基板上にアニオン性染料に対する染色性が非常に高い感光性樹脂薄膜を形成し、エネルギー線を照射して該薄膜を硬化させ、該硬化膜層にインクジェット法により染料液を所定位置に噴射して濃度や精度の高い所望の着色パターンを形成するカラーフィルタの製造方法の特開平7-77607に開示している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来のインクジェット法によるカラーフィルタの製造方法では、濃度の点で問題があり、一層の改善が望まれていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる問題を解決するために種々検討した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は、（1）アニオン性染料をアミド系溶剤の水溶液に溶解させたインク組成物を、アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層を有する透明基板上にインクジェット法により噴射し、乾燥した後、水処理することを特徴とするカラーフィルタの製造方法、（2）アミド系溶剤が活性水素を有しない化合物である上記

（1）のカラーフィルタの製造方法、（3）活性水素を有しない化合物が、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン又はN、N、N'、N'-テトラメチル尿素である上記（2）のカラーフィルタの製造方法、（4）アミド系溶剤の水溶液の濃度が3～40%である上記（1）ないし（3）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（5）インク組成物中のアニオン性染料の濃度が1～10%である上記（1）ないし（4）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（6）インク組成物中にアミド系溶剤以外の

溶剤を実質的に含まない上記（1）ないし（5）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（7）アニオン性染料可染性ポリマーが3級アミノ基を有する樹脂である上記（1）ないし（6）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（8）アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化されている上記（1）ないし（7）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（9）アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層が、液晶表示素子の画素の形状に対応する形にパターン化され、かつパターンの間にブラックマトリックスが形成されている上記

（1）ないし（8）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（10）水処理が温流水処理である上記

（1）ないし（9）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、（11）水の温度が30～100℃であり、水のpHが3～7である上記（1）ないし（10）のいずれか一項のカラーフィルタの製造方法、に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に使用するカラーフィルタ用インク組成物はアニオン性染料と水の他にアミド系溶剤を含有する。アニオン性染料は、単独或いは混合物としてインクを作り使用されるが、インクの溶剤としては、水と混合し得るアミド系溶剤の水溶液が使われる。アミド系溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン又はN、N、N'、N'-テトラメチル尿素等の活性水素を有しない化合物が染着性の点から好ましく、特にN-メチルピロリドンが好ましい。インク組成物中の上記アミド系溶剤の含有量は、好ましくは3～40重量%、より好ましくは5～25重量%である。

【0014】本発明に使用するカラーフィルタ用インク組成物中の染料濃度は0.5～20重量%が良く、特に好ましいのは3～10重量%である。アニオン性染料は一般に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩がこれらの色素合成時に混入してくる。更には一般の水中に含有されるカルシウムイオン、マグネシウムイオン等も微量ながら混入してくる。これらの無機成分は色素の溶解度及び貯蔵安定性を著しく悪くするばかりでなく、プリンターヘッドの腐食・摩耗の原因ともなるので、これらの無機塩類を出来るだけ除去することが望ましいが、実際には規格を設定して管理しなければならない。その含有量は、アニオン性染料に対し少なくとも1重量%以下にする必要があるが、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。又、本発明に使用するカラーフィルタ用インク組成物中には、染着性の点からアルコール系溶剤等のアミド系溶剤以外の溶剤、特に活性水素を有しないアミド系溶剤以外の溶剤を

実質的に含まないことが好ましい。ここで、実質的に含まないとは染色性が落ちる程度の量のアミド系溶剤以外の溶剤、特に活性水素を有しないアミド系溶剤以外の溶剤を含まないことである。

【0015】本発明に使用するカラーフィルタ用インク組成物を製造するには例えば次のようにすればよい。即ち、アニオン性染料をアミド系溶剤水溶液に溶解し、限外濾過法、逆浸透法、イオン交換法等の方法により無機塩類を除去した後、希釈または濃縮により所望の染料濃度とすることにより製造される。本発明に使用するインク組成物は0.5～20重量%の染料分を含有することができ、実際上は3～10重量%が好ましい。このような成分から調製された後、ゴミ・異物・その他不純物を除去するためにセルロース系の濾過助剤を使って液濾過をし、次にメンブランフィルター（孔径1ミクロン）で精密濾過をし更に孔径0.45ミクロン以下のメンブランフィルターで精密濾過をするのが好ましい。

【0016】前述したように混合調製された本発明に使用するインク組成物は、種々の特性の中でも特に安定性、長期保存性に優れ、吐出オリフィスを目詰まりさせない等の点で特徴がある。尚、インク組成物の安定剤（ポリアクリル酸ソーダ；例えば日本化薬（株）製のキャキレーターC-1000等）や防菌・防カビ剤（例えば武田薬品（株）製のデルトップ等）を添加する場合は、精密濾過をする前の段階で添加するとよい。

【0017】インク組成物に使用するアニオン性染料としては、例えば酸性染料、直接染料、反応染料等が挙げられるが、特に酸性染料が好ましい。具体的には、黄色色素としては、例えばC.I.Acid Yellow 3、同17、同38、同40：1、同42、同44：1、同49、同61、同65、同67、同72、同79、同110、同114、同116、同117、同119、同121、同127、同129、同135、同141、同143、同155、同158、同161、同194、同204、同207、同220、同232、同235、同241、C.I. Direct Yellow 12、同86、同87、同130、同142、C.I.Reactive Yellow 84、同102、及び日本化薬（株）カラーフィルター用色素PC Yellow 42P等が挙げられ、オレンジ色色素としては、例えばC.I.Orange 10、同19、同33、同50、同56、同67、同80、同108、同122、同142、同166、同130、C.I.Direct Orange 26、同39、C.I.Reactive Orange 1、同4等が挙げられる。

【0018】赤色色素としては、例えばC.I.Acid Red 1、同6、同9、同14、同18、同35、同37、同42、同50、同52、同57、同73、同87、同88、同89、同92、同97、同106、同111、同114、同118、同128、同134、同138、同143、同143：1、同145、同158、同183、同186、同211、同214、同215、同21

7、同219、同225、同226、同249、同254、同256、同257、同259、同260、同261、同263、同266、同274、同276、同278、同289、同299、同301、同303、同307、同315、同316、同317、同336、同337、同341、同355、同357、同359、同362、同366、同383、同399、同405、同407、同414、同416、同426、C.I.Direct Red 2、同23、同24、同31、同39、同54、同79、同83：1、同89、同224、同225、同226、同227、同242、同243、C.I.Reactive Red 5、同8、同43、及び日本化薬（株）カラーフィルター用色素PC Red 21P、PC Red 136P、PC Red 137P、PC Magenta 10P等が挙げられ、紫色色素としては、例えばC.I.Acid Violet 21、同42、同43、同47、同48、同49、同54、同97、同102等が挙げられる。

【0019】青色色素としては、例えばC.I.Acid Blue 7、同9、同15、同22、同23、同25、同40、同45、同47、同59、同61：1、同62、同78、同80、同83、同90、同104、同109、同112、同127、同127：1、同129、同138、同140、同203、同204、同207、同227、同228、同232、同247、同260、同264、同277、同278、同280、同283、同290、同333、同343、Direct Blue 106、同108等、及び日本化薬（株）カラーフィルター用色素PC Blue 43P、PCCyan 2P等が挙げられ、緑色色素としては、例えばC.I.Acid Green 3、同5、同22、同25、同27、同28、同41等、及び日本化薬（株）カラーフィルター用色素PC Green FOP、PC Green 100P等が挙げられる。

【0020】黒色色素としては、例えばC.I.Acid Black 1、同26、同31、同48、同50、同52、同52：1、同58、同60、同63：2、同64、同107、同109、同110、同112、同113、同118、同140、同155、同170、同172、同177、同187、同188、同194、同207、同222、C.I.Direct Black 17、同19、同22、同51、同62、同91、同112、同117、同118、同122、同132、同146、同154、同159、同169、同173、等が挙げられる。

【0021】これら色素の中、酸性染料やカラーフィルタ用色素が好ましい。又、これらの色素は単独或いは混合物としてインクを作り使用されるが、混合物では色むらが出やすい場合には、単一成分の構造を有する色素を使用する事が好ましい。好ましい色素としては、例えば次の色素があげられる。

【0022】

【化1】

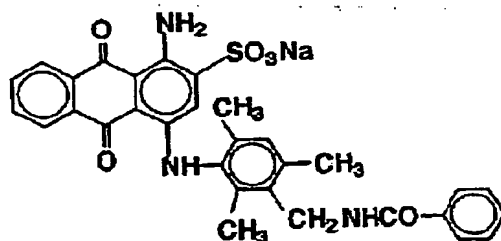
(5)

特開平 9-292516

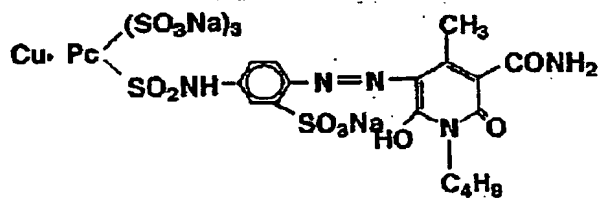
7

8

青色色素化合物 No. 1

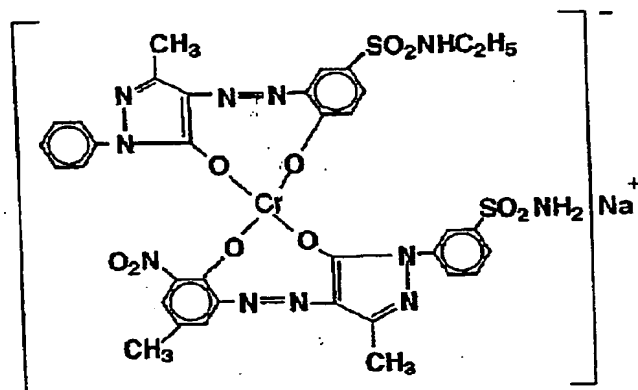


緑色色素化合物 No. 2

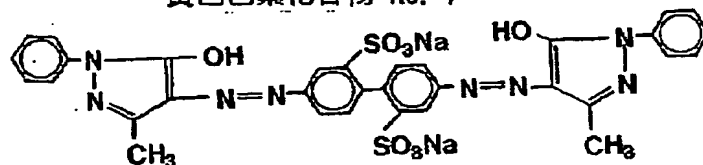


[0023]

赤色色素化合物 No. 3



黄色色素化合物 No. 4

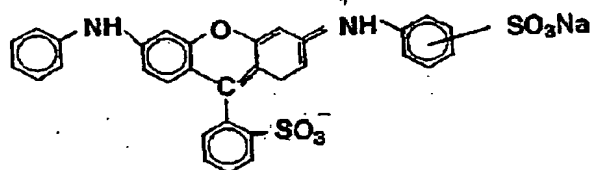


40

[0024]

[化3]

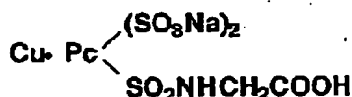
## マゼンタ色素化合物 No. 5



【0025】

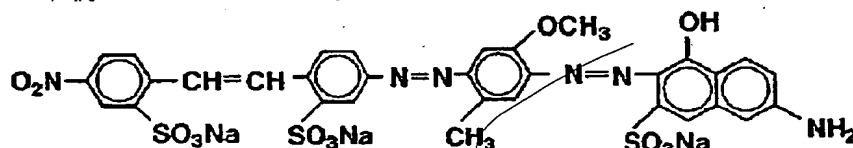
【化4】

## シアン色素化合物 No. 6



10

## 黒色色素化合物 No. 7



【0026】本発明のカラーフィルターの製造方法を実施するには、例えば次のようにすればよい。即ち、アニオン性染料可染性ポリマー及び感光性化合物を必須成分とするアニオン性染料可染性感光性樹脂組成物をメチルセロソルブアセテート等の溶剤に溶解し、スピンコート法等の方法により該感光性樹脂液を基板にコートし、乾燥後露光して該感光性樹脂を硬化させて感光性樹脂薄膜（アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層）を得る。感光性樹脂薄膜の膜厚は0.2～5μmが好ましく、特に0.5～1.5μmが好ましい。感光性樹脂薄膜は所定のパターンをマスクを介して露光しても良いし、パターンを設けず全面露光して硬化させても良い。パターンを設ける場合は、パターンの間隙にブラックマトリックスとして隔壁を作っても良い。染色薄膜は、マスクを介し露光して所定パターンを形成していても良いし、全面露光してパターンなしでも良い。

【0027】インクジェット法による染色（着色）は、1色毎でも多色同時でも良い。染色後に70～180℃のホットプレート又はオーブンで3～15分間加熱乾燥処理を行う。その後染色薄膜上にプリントされた染料を十分に発色させるため、水処理を行う。水としては、温度30～100℃、より好ましくは60～80℃でpH3～7であるものが使用される。この水のpH調整のためには有機酸、特に酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸等の低級カルボン酸が好ましく使用される。但し、固着処理ではないので、この水にはタンニン等の固着処理剤は含まれない。水処理方法としては、ディッピング或いはシャワー処理が良い。さらに、乾燥後カラーフィルタ層を保護する目的で、透明な保護層を染色薄膜上に全面にコーティングする。

【0028】本発明に使用するアニオン性染料とアミド系溶剤を含有するインク組成物による染色薄膜のプリント物は、上記の水処理中の染料の脱着が非常に少ない事が特徴であり、本発明のカラーフィルタの製造方法を有利にしている。

【0029】本発明に用いられる基板としては、無色透明な板であれば特に制限はなく、例えばガラス、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン等の板があげられる。その厚さは0.5～1.5mm程度がよい。

【0030】本発明に用いられるアニオン性染料可染性ポリマーの架橋体はアニオン性染料可染性ポリマー及び感光性化合物を必須成分とするアニオン性染料可染性感光性樹脂を硬化させたものである。アニオン性染料可染性ポリマーは、アニオン性染料可染性モノマー、アニオン性染料可染性モノマー以外の親水性モノマー（以下単に「親水性モノマー」という）を必須成分とする。このアニオン性染料可染性ポリマーは従来公知の溶液重合法を用いる事により作成できる。

【0031】ここでアニオン性染料可染性モノマーは、例えば3級窒素又は4級窒素をその分子中に有するモノマーで、そのポリマーにアニオン性染料の染着能を付与する性質を有するものである。具体的には、例えば（N，N-ジメチルアミノ）エチルアクリレート、（N，N-ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、（N，N-ジエチルアミノ）エチルアクリレート、（N，N-ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、3-（N，N-ジメチルアミノ）プロピルアクリレート、3-（N，N-ジメチルアミノ）プロピルメタクリレート等の（N，N-ジ（C1～C4）アルキルアミノ）（C1～C4）アルキル（メタ）アクリレート、3-

(N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリルアミド、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリルアミド等の(N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキルアミノ)(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル(メタ) アクリルアミド、(N, N-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ビニルピリジン、ジアリールアミン、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられるが、安定性等の点から(メタ) アクリルアミド系のモノマーが好ましく、特にアニオン性染料の染着性を考慮すると、3級窒素をその分子中に有するモノマー、例えば3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリルアミド、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリルアミド等の3級窒素をその分子中に有する(メタ) アクリルアミド系のモノマーが最も好ましい。これらのアニオン性染料可染性モノマーは単独で、又は2種以上混合して使用される。

【0032】又、親水性モノマーとしては、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル(メタ) アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアミノアクリルアミド、メチルアミノアクリルアミド等の1つ又は2つの(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル基が結合してもよい(メタ) アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの親水性モノマーは単独で、又は2種以上混合して使用される。

【0033】これらのアニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマーの配合割合は、アニオン性染料可染性モノマー25~85重量%、好ましくは30~80重量%、親水性モノマー15~75重量%、好ましくは20~70重量%が好ましい。

【0034】感光性化合物としては、例えばジアジドカルボン、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(ビス(メトキシエチル)アミド、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(ビス(エトキシエチル)アミド等の4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(モノ又はビス((C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルコキシ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル)アミド等のアジド化合物、従来公知の官能基を2つ以上有するアクリル化合物等が挙げられる。これらの感光性化合物は単独で、又は2種以上混合して使用される。感光性化合物としてアジド化合物を使用する場合は、アニオン性染料可染性ポリマーに対して2~15重量%程度用いるのが好ましく、特に3~8重量%程度用いるのが好ましい。

【0035】尚、上記アニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマー以外の、(メタ) アクリロイル基を有す

る化合物をアニオン性染料可染性ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~6重量部程度添加すると、硬化速度が上昇して好ましい。(メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、例えばスピログリコールジアクリレート〔3, 9-ビス(2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン〕シクロヘキサンジメチロールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ノボラック系エポキシアクリレート、ビスフェノールA系エポキシアクリレート、アルキレングリコールジエポキシアクリレート、グリシジルエステルアクリレート、ポリエステル系ジアクリレート、ビスフェノールA系ジアクリレート、ウレタン系ジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。

【0036】感光性化合物として、従来公知の官能基を2つ以上有するアクリル化合物を使用する場合は、アニオン染料可染性ポリマーに対して10~40重量%程度用いるのが好ましく、特に15~35重量%程度用いるのが好ましい。この場合、光増感剤を併用してもよい。

【0037】アニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマーの共重合物からなるアニオン性染料可染性ポリマーの光硬化物の強度が不十分な場合、該ポリマーを構成するモノマーとして疎水性モノマーを併用するとその強度を上げる事ができる。疎水性モノマーとしては、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の(メタ) アクリル酸のアルキルエステル、スチレン、p-メチルスチレン等が挙げられる。アニオン性染料可染性モノマー、親水性モノマー、疎水性モノマーの配合割合は、アニオン性染料可染性モノマー20~70重量%、好ましくは25~60重量%、親水性モノマー10~60重量%、好ましくは2

0～50重量%、疎水性モノマー10～50重量%、好ましくは20～40重量%である事が好ましい。又、このようにして作成されたアニオン性染料可溶性ポリマーの分子量は、好ましくは5,000～200,000、更に好ましくは10,000～100,000程度がよい。

【0038】以上の組成より成るアニオン性染料可溶性感光性樹脂組成物は、通常有機溶剤等により希釈されて使用される。有機溶剤として例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トソプロピルセロソルブ、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、メチルエチルケトン、メトキシイソプロピルグリコール等が挙げられるが、塗布性等の点から、イソプロピルセロソルブやジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。これらは単独で、又は2種以上混合して使用される。この感光性樹脂液中に占め

参考例 アニオン性染料可溶性感光性樹脂液の調製

3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド	38部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15部
ジメチルアミノアクリルアミド	10部
ビニルピロリドン	7部
メチルメタクリレート	8部
メチルアクリレート	22部

上記処方モノマーを公知の溶液重合法にて重合し、多量のイソプロピルエーテル中に投入しポリマー分を沈澱させた後このポリマー（平均分子量90,000）を取り出し水分含有量1w/w%以下になるまで乾燥を行う。この乾燥ポリマー100部に4,4'-ジアジドカルコン2部、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸（ビス（エトキシエチル））アミド6部、シランカップラーKBM603（信越化学工業（株））2部、イソプロピルセロソルブ450部、ジエチレングリコールジメチルエーテル450部を混合溶解させて、水分含有量1重量%以下の感光性樹脂液を得る。

【0041】実施例1

アニオン性染料可溶性モノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマーを共重合して得られるアニオン性染料可溶性ポリマー及びアジド化合物を溶媒に溶解させたアニオン性染料可溶性感光性樹脂液であるCFR633DHP（日本化薬（株）製）100部とシランカップリング剤KBM603（信越化学工業（株）製）0.05部を混合する。これをスピンコート法によりガラス基板上にコートし、110℃で3分間乾燥後、ベルトコンベア式UV照射機を通して、露光量150mJ/cm<sup>2</sup>で全面露光して硬化させる。こうして形成した被染色薄膜（アニオン染料可溶性ポリマーの架橋体層）を有するガラス基板を、光学処法により精確に位置決めを行ってインクジェットプリンターにセットする。

る有機溶剤の割合はこれらの樹脂液中に占める組成によって異なるので一概に規定できないが、樹脂液を基板表面に塗布可能な粘度となるようにすることが好ましい。尚、感光性化合物としてアジド化合物を使用する場合は、その分解や副反応を避けるため、感光性樹脂液中の水分含量は1重量%以下が好ましい。

【0039】感光性樹脂組成物の具体例としては、特開昭62-194203号公報に開示されている感光性樹脂組成物が好ましい。感光性樹脂液としては、例えばCFR633DHP、CFR633L1（いずれも日本化薬（株）製）等が挙げられる。アニオン性染料可溶性ポリマーは3級アミノ基を有する樹脂が染色性や耐熱性等の点で好ましい。

【0040】

【実施例】以下、参考例、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0042】次いで、青色色素化合物No. 1 5部、N-メチルピロリドン 20部、水75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して青色インクを調製する。別に、緑色色素化合物No. 2 5部、N-メチルピロリドン 20部、水75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して緑色インクを調製する。更に、赤色色素化合物No. 3 5部、N-メチルピロリドン 20部、水75部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して赤色インクを調製する。

【0043】上記の青色インクをインクジェットで噴射して、該被染色薄膜の青色に着色すべき部分に付着させる。次に、この染色薄膜に、上記の緑色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜の緑色に着色すべき部分に付着させる。最後に、この染色薄膜に、上記の赤色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜の赤色に着色すべき部分に付着させる。これを150℃に加熱したホットプレート上で10分間加熱乾燥する。次にプリントしたガラス基板を70℃pH7の温水で5分間シャワー処理した後、130℃で10分間乾燥してR・G・B三色のカラーフィルタを得た。こうして得られた、R・G・B三色のカラーフィルタは各々約150μmのほぼ円形のパターンであり、従来のいわゆる染色法で形成したカラーフィルタと同等の性能を有している。

【0044】実施例2



アニオン性染料可染性モノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマーを共重合させて得られるアニオン性染料可染性ポリマー、アジド化合物及びアニオン性染料可染性モノマーと親水性モノマー以外の、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を溶媒に溶解させたアニオン性染料可染性感光性樹脂液であるCFR633L1(日本化薬(株)製)100部とシランカップリング剤KBM603(信越化学工業(株)製)0.05部を混合する。これをスピンコート法により顔料分散レジスト製のブラックストライプを有するガラス基板上にコートし、110℃で3分間乾燥後ガラス面から全面露光して硬化させる。続いて2%テトラメチルハイドロオキシaid水溶液に浸漬して現像し、水洗後、150℃で20分間乾燥して、基板上にブラックストライプを有する高染色性樹脂膜(アニオン性染料可染性ポリマーの架橋体層)を得る。このガラス基板を精確に位置決めを行ってインクジェットプリンターにセットする。

【0045】次いで、黄色色素化合物No. 4 2部、N-メチルピロリドン 10部、水88部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して黄色インクを調製する。別に、マゼンタ色素化合物No. 5 2部、N-メチルピロリドン 10部、水88部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通してマゼンタ色インクを調製する。更に、シアン色素化合物No. 6 2部、N-メチルピロリドン 10部、水 88部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通してシアン色インクを調製する。

【0046】上記の黄色インクをインクジェットで噴射して、該被染色薄膜の黄色に着色すべき部分に付着させる。次に、この染色薄膜に、上記のマゼンタ色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜のマゼンタ色に着色すべき部分に付着させる。最後に、この染色薄膜に、上記のシアン色インクをインクジェットで噴射して、該染色薄膜のシアン色に着色すべき部分に付着させる。この後実施例1と同様に加熱乾燥及び酢酸0.2%を含む70℃の温水(pH約3)でシャワー処理を行って、Y・M・C三色のカラーフィルタを得た。

### 【0047】実施例3

CFR633L1(日本化薬(株)製)100部とシランカップリング剤KBM603(信越化学工業(株)製)0.05部を混合する。これをガラス基板上にスピナーで1.5μmの膜厚となるように回転塗布し、90℃で20分間乾燥後マスクを用いて露光し現像して線幅20μm、線間隔120μmのストライプパターンを形成する。こうして得られたストライプパターンを有する基板を正確に位置決めしてインクジェットプリンターにセットする。次いで、黒色素化合物No. 7 6部、N-メチルピロリドン 20部、水 74部からなる混合物を加熱溶解し、0.2μmのメンブランフィルタを通して黒色インクを調製する。

【0048】上記黒色インクをインクジェットで噴射してストライプパターンを黒色に染色する。これを150℃で10分間乾燥し次いで水1リットルにタンニン3g、吐酒石1g、酢酸3gを含む溶液中に浸漬し固着処理を行い乾燥する。続いてこのブラックストライプを有する基板上にCFR633L1を塗布し、実施例2と同様な操作を行いカラーフィルタを得る。

### 【0049】

【発明の効果】本発明で使用するインク組成物は染料の溶解度が高く、経時安定性に優れインクジェットプリンターヘッドの目詰まりを起こす事がない。このインク組成物は、本発明で使用する高染色性感光性樹脂薄膜に対して染料の親和性を高め色の滲みを非常に少なくする作用を有している。従って、精度の高い着色パターンを得ることができる。特に本発明で使用するインク組成物と、アニオン性染料可染性ポリマーとして3級アミノ基を有する樹脂を組み合わせると、固着処理をすることなく水処理だけで濃度の高いカラーフィルタが得られる。本発明によれば、従来の染色のようなパターンニング及び染色固着処理を各3回行う必要がなく、工程は著しく簡素化される。又、従来のような現像工程・染色工程でのゴミ付着による歩留まり低下も非常に少なくなる。また、インクジェット法による染料液の噴射位置の制御は容易であり、精度も十分ユーザーニーズに答えられるものである。